

# Electrometalurgia y Reciclaje de Materiales

## Tema 6. Fundamentos electroquímicos



**Carlos Thomas García**

Departamento de Ciencia e Ingeniería del  
Terreno y de los Materiales

Este tema se publica bajo Licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)



## Definiciones y bases de electroquímica

La celda electroquímica es la unidad básica de la electrólisis. Se compone de **electrolito** (solución electrolítica) y **electrodos**. Puede trabajar de dos maneras:

- **Celda galvánica o voltaica:** la energía química se transforma en energía eléctrica. **Reacciones químicas** → **Efectos eléctricos**.
- **Celda o cuba electrolítica:** los electrodos suministran la energía eléctrica que absorbe el electrolito y la transforma en energía química y calor. **Corrientes eléctricas** → **Fenómenos químicos**.

## Definiciones y bases de electroquímica

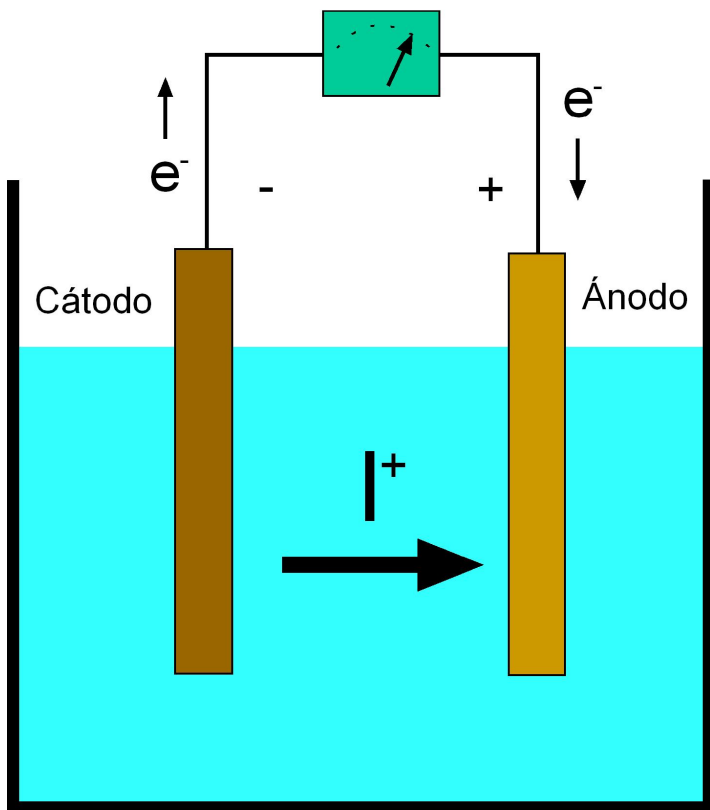
- **Reactor electrolítico:** **soluciones iónicas acuosas** o sales fundidas en celdas o cubas.
- **Migración:** debido a la tensión los iones **migran hacia los electrodos** y se depositan en el cátodo (–).
- **Electrodeposición:** se depositan metales procedentes de la **descomposición del soluto**.
- **Refino electrolítico:** se depositan metales procedentes de la **disolución del ánodo**.

## Definiciones y bases de electroquímica

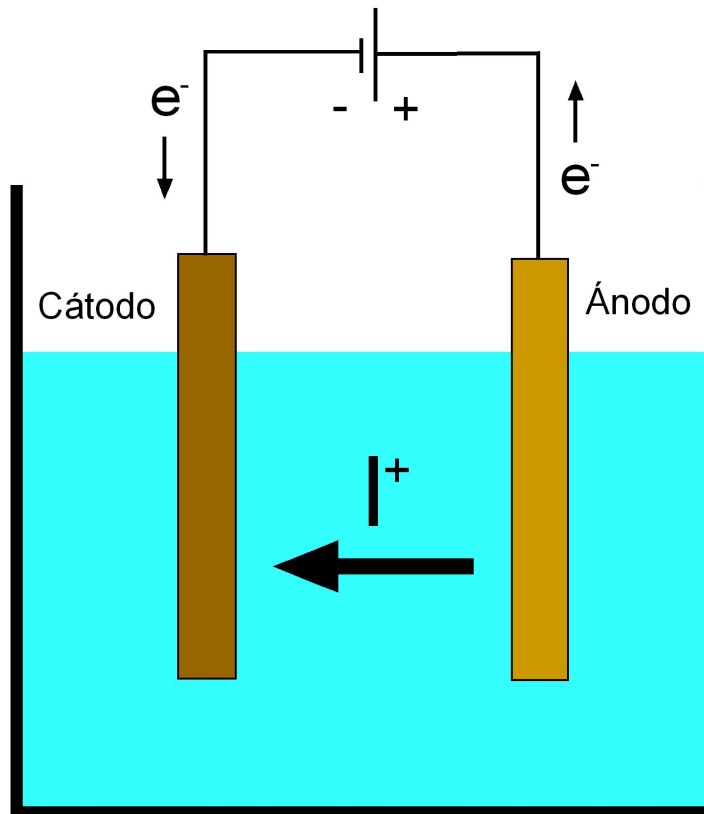
- **Sistema electrolítico acuoso:** principalmente sulfatos y cloruros en agua acidulada a  **$T < 100^{\circ}\text{C}$** .
- **Sistema electrolítico ígneo:** principalmente cloruros y fluoruros, a  **$T > 1000^{\circ}\text{C}$** .

Tanto los sistemas acuosos como ígneos se comportan como conductores líquidos, con cierta resistencia, donde los portadores son los cationes (+) que se reducen en el cátodo (-) y los **aniones (-) que se oxidan en el ánodo (+)**.

Celda electrolítica



Potencial negativo



Tensión positiva (IUPAC)  $U > 0$

## Tensión electroquímica

La **transformación energética** en el reactor puede expresarse mediante el balance de energía expresado por mol de material.

$$dH = \delta q - \delta w_e$$

*dH: variación de la entalpía;  $\delta q$ : calor desarrollado;  $\delta w_e$ : trabajo eléctrico*

Si el sistema electroquímico evoluciona de forma reversible, como sucede en el entorno del equilibrio:

$$\delta q = TdS = d(TS) \Rightarrow d(H - TS) = -\delta w_e \rightarrow dG = -\delta w_e$$

Con lo que la variación de **energía libre** (energía química) de la materia activa será igual a la energía eléctrica tomada de la fuente exterior.

### Tensión electroquímica

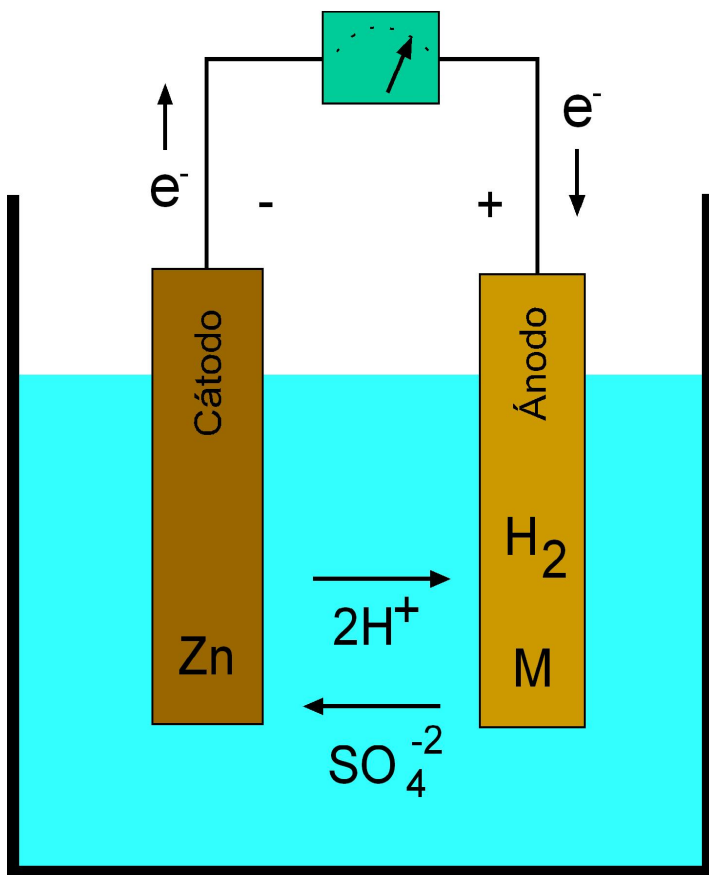
En las evoluciones **no reversibles**, la energía tomada de la fuente eléctrica será superior al incremento de la energía química de la materia activa, con lo que decrecerá el contenido energético global del sistema (solución electrolítica + fuente eléctrica exterior) lo que, según el 2º principio de la termodinámica, la **evolución espontánea** ( $\Delta G_{\text{global}} < 0$ ):

$$\Delta G + w_e = 0 \Rightarrow \frac{\Delta G}{nF} + \frac{w_e}{nF} = 0; \frac{\Delta G}{nF} = -E(V); \frac{w_e}{nF} = U(V) \Rightarrow U - E = 0$$

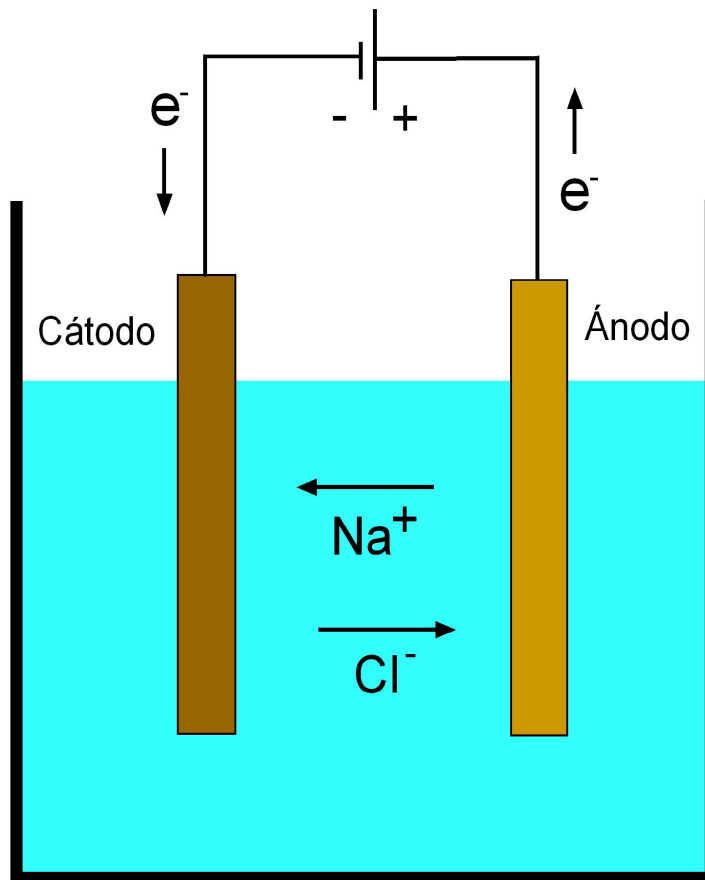
*U: es la tensión de la fuente de alimentación*

*-E: es la tensión de la reacción química (contratensión del sistema)*

Cuba electrolítica



Pila voltaica

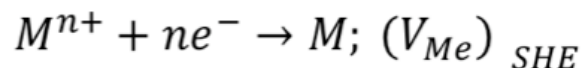


Tensión positiva



### Potenciales de electrodo

La **serie electroquímica** de potenciales normales de reducción, se corresponden a los **potenciales de reducción** del metal en la celda estándar:



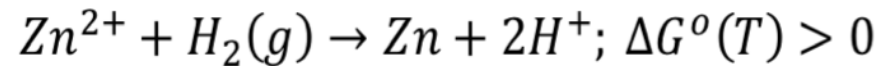
$(V_{Me})_{SHE}$ : es el potencial estándar referido al hidrogeno

$SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4 H^+{}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow SO_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)}$	+0,20
$Cu^{2+}{}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow Cu^+{}_{(aq)}$	+0,15
$Sn^{4+}{}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Sn^{2+}{}_{(aq)}$	+0,13
<b><math>2 H^+{}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)}</math></b>	<b>0,00</b>
$Pb^{2+}{}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Pb_{(s)}$	-0,13
$Sn^{2+}{}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Sn_{(s)}$	-0,14
$Ni^{2+}{}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Ni_{(s)}$	-0,25

Equivale a la reacción en la celda estándar de hidrógeno:



En el caso del cinc:

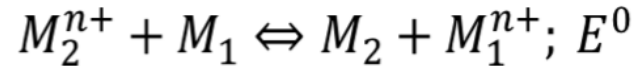


Con lo que:

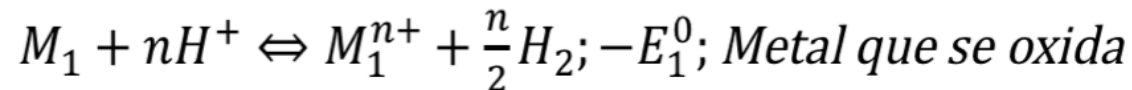
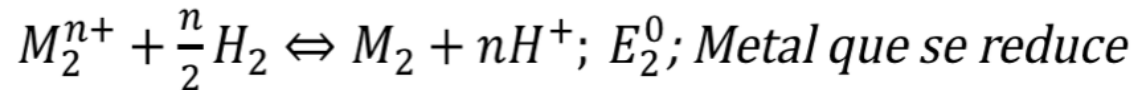
$$(V_{Me})_{SHE} = E^0 = -\frac{\Delta G^o(T)}{nF}$$

donde  $E^0$  es el potencial normal de reducción.

La reacción electroquímica de oxidación-reducción de equilibrio en una celda genérica:



En el caso del cinc:



Con lo que:

$$E^0 = E_2^0 - E_1^0$$

## Ecuación de Nerst

En condiciones no estándar de los iones:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{M0}}{a_{Mr}}$$

$a_{M0}$ : es la actividad del ión oxidado

$a_{Mr}$ : es la actividad del ión reducido

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M0}}{a_{Mr}}$$

## Sobretensión eficaz

Se requiere que la tensión de la fuente eléctrica  $U$ , supere a la de equilibrio  $E$ , en una cantidad  $u(V)$ , denominada **sobretensión eficaz**. Esta caída se consume en calor por el **efecto Joule** y en contrarrestar el efecto de la **polarización eléctrica**.

$$u = U - E$$

La productividad  $P$ , de una sustancia de peso atómico  $PA$ , según la ley de Faraday:

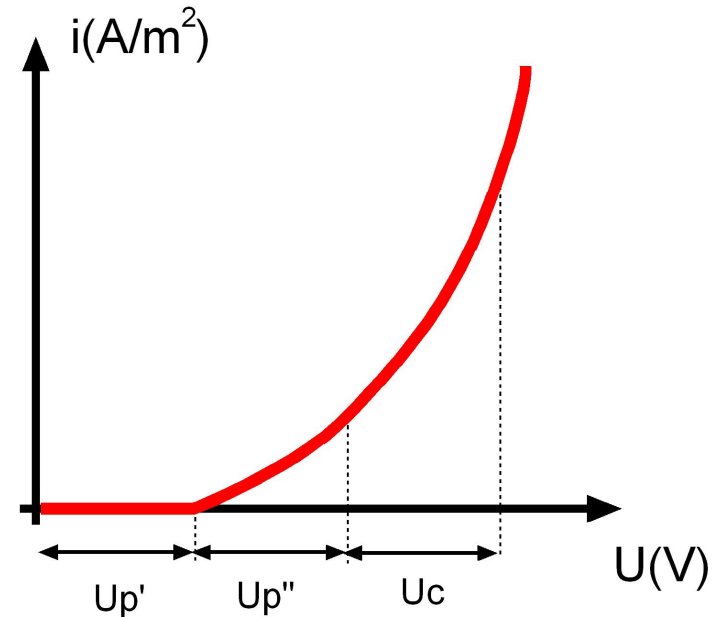
$$N(Eqg \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}) = \frac{i}{F}$$

## Sobretensión eficaz

La productividad queda como:

$$P(g \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}) = \frac{N(Ma)}{n} = \frac{(Ma)i}{nF}$$

La corriente  $i(U)$  no se inicia hasta que la sobretensión  $u$  alcanza un valor  $U_p'$  (**caída de polarización en vacío**) creciendo a partir de aquí lentamente en un tramo variable adicional  $U_p''$  (**caída de polarización en carga**) y luego se incrementa de forma proporcional en la **caída por conducción**.



## Sobrevoltajes de polarización

La polarización en el vacío es consecuencia de **fenómenos localizados** en la proximidad de los electrodos:

- Diferencias de concentración de soluto por diferentes velocidades de migración de iones contrarrestada en parte por su difusión (**aumento de temperatura y circulación-agitación**).
- Formación de **barreras iónicas** en las superficies límites del electrodo, junto a los electrodos, al polarizarse las moléculas del electrolito, dificultando el acceso de iones para su descarga.

## Sobrevoltajes de polarización

La polarización asociada a la corriente es debida a **fenómenos de superficie**: combinaciones químicas o disoluciones sólidas sobre el electrodo, absorción de gases como  $O_2$ ,  $H_2$ ...

Depende también de las condiciones físicas de la **superficie electrolítica** (porosidad, rugosidad...) que inhibe o dificulta el intercambio de cargas.

Algunos fenómenos se corrigen con **sustancias** incorporadas al electrolito: despolarizadores y coloides.



## Caída de tensión de la celda

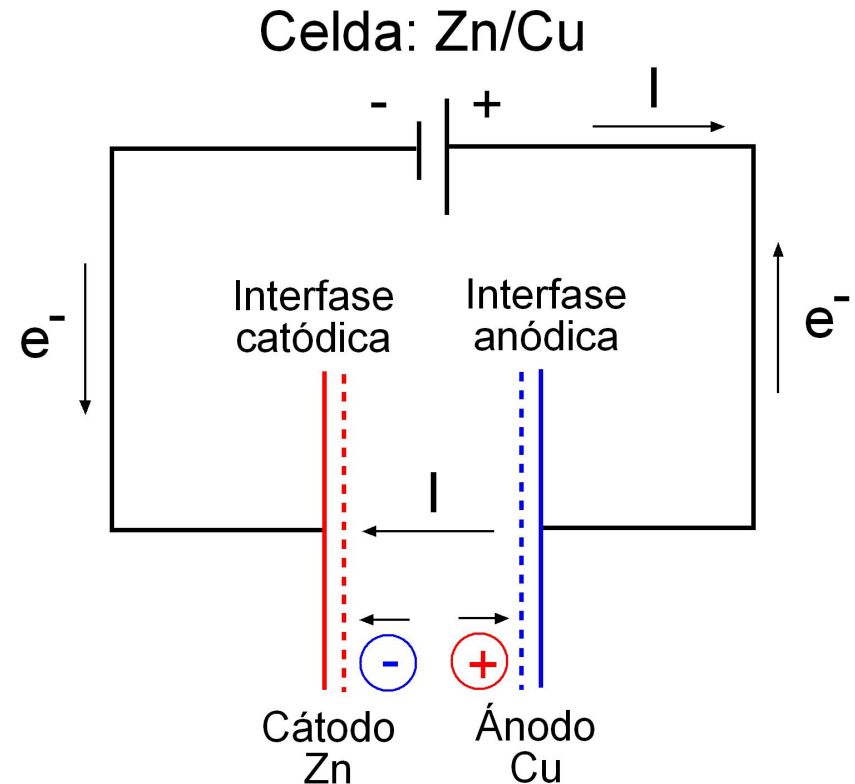
Tomando, **por ejemplo**, una celda electrolítica con **cátodo de cinc** y **ánodo de cobre**, sometida a una tensión **U**:

- Para que circule corriente en sentido positivo, la tensión deberá contrarrestar el **potencial** de electrodo del cobre y el **potencial** de electrodo del cinc así como las **contratensiones** de polarización en ambos electrodos y los **sobrevoltajes** para vencer la caída en el electrolito.
- Los dos potenciales de electrodo son en este caso **opuestos a la circulación positiva** de la corriente y por lo tanto a la tensión del campo, tal y como están dispuestos ambos metales en la celda.

## Caída de tensión de la celda

Tomando, por ejemplo, una celda electrolítica con cátodo de cinc y ánodo de cobre, sometida a una tensión  $U$ :

Para que circule corriente en sentido positivo, la tensión deberá **contrarrestar** el **potencial** de electrodo del cobre y el potencial de electrodo del cinc así como las **contratensiones de polarización** en ambos electrodos y los sobrevoltajes para vencer la caída en el electrolito.

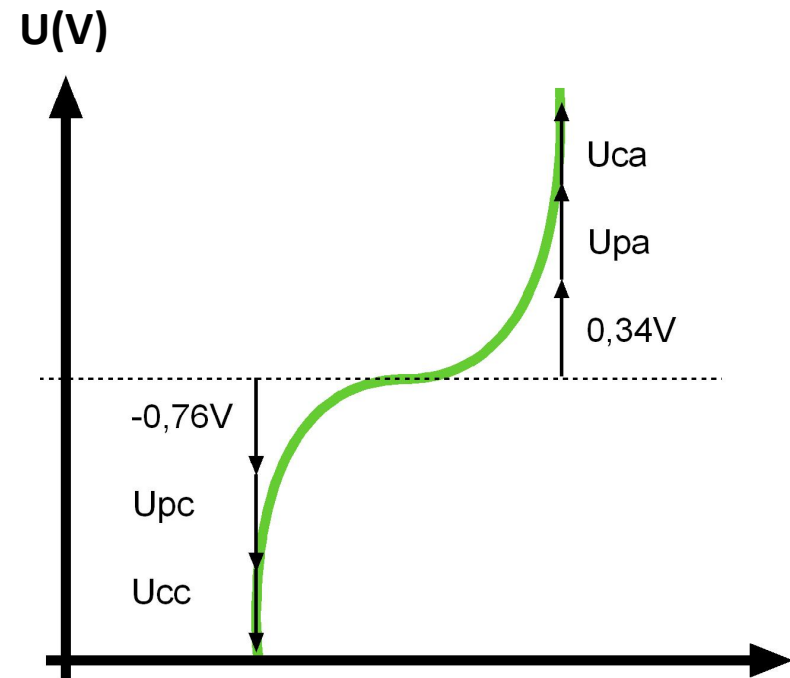


## Caída de tensión de la celda

Los dos potenciales de electrodo son en este caso opuestos a la circulación positiva de la corriente y por lo tanto a la tensión del campo, tal y como están dispuestos ambos metales en la celda.

**Up:** caída de polarización.

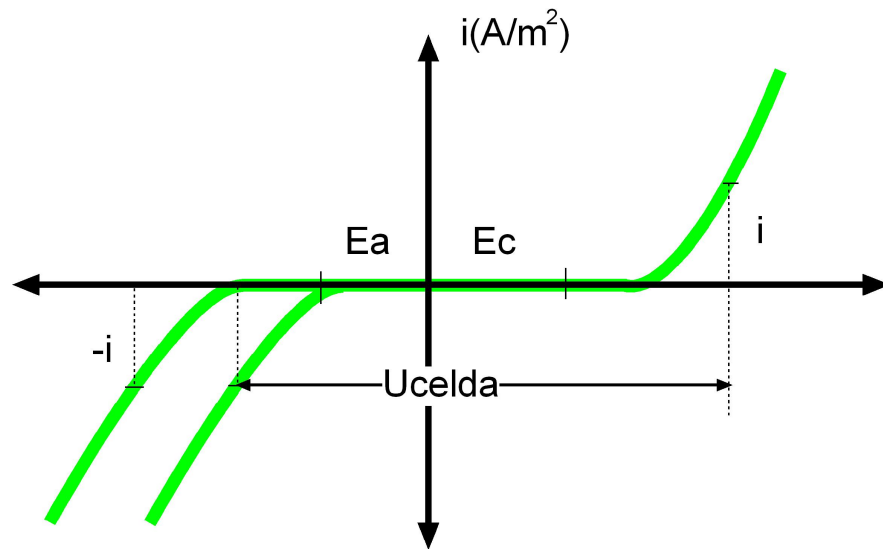
**Uc:** caída por conducción.



## Curvas intensidad-potencial de electrodo

La tensión aplicada  $U$ , debe ser suficiente para contrarrestar la tensión química de celda y las caídas de potencial debidas a la polarización y para proporcionar una corriente de igual magnitud pero de sentidos contrarios en ambos electrodos.

En sistemas abiertos, en ocasiones (siempre en los cerrados), se podrá empobrecer el soluto apareciendo una nueva reacción de oxidación-reducción.



### Rendimiento de corriente

La cantidad de sustancia descompuesta en la celda electrolítica y de metal obtenido en el cátodo se rige por la ley de Faraday y es proporcional a la cantidad de corriente consumida ( $C = A \cdot s$ ) siendo necesarios un Faradio,  $F = 96.500 A \cdot s$ , para obtener un Equivalente-gramo  $Eg$ .

No toda la corriente medida en el contador llega a la celda o es eficaz a efectos de producción por muchas causas, tales como: contactos entre electrodos opuestos, insuficiente aislamiento, causas electroquímicas (deposición de hidrógeno sobre cátodo, cortocircuitos químicos por impurezas) merma de metal depositado que aparenta una pérdida de corriente...

$$RC = 1000 \frac{P \cdot n}{(Ma)} \times \frac{96500}{C}$$

Donde **P:** producción de kg.

**Ma:** masa atómica.

**n:** valencia.

**C:** corriente en Culombios consumida para obtener la producción **P**.